

## Nahrungsmittelhülle auf Polyamidbasis mit Rauchübertrag

Die Erfindung betrifft eine mit Flüssigrauch imprägnierte, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf der Basis von Polyamid und/oder Copolyamid oder mit einer innenliegenden Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid sowie die Verwendung der Hülle.

5

Käse- und Wurstwaren werden nach den verschiedensten Verfahren geräuchert, um sie in Geschmack und Farbe zu modifizieren und gleichzeitig zu konservieren. Grundsätzlich existieren zwei verschiedene Räucherverfahren für Nahrungsmittel in einer rauchdurchlässigen Umhüllung, wie Naturdarm, Textildarm, Kollagen-  
10 darm, Cellulosedarm oder Cellulose-Faserdarm. Das ist zum einen das Rauchkammervorgahren, bei dem das Lebensmittel in einem Rauchnebel geräuchert wird. Zum anderen ist es das Flüssigrauchverfahren, bei dem Flüssigrauch aufgesprüht oder in Flüssigrauch eingetaucht wird. Beide Verfahren sind relativ zeit-  
15 aufwendig und damit kostenintensiv. Abluft und Abwasser, die Rauchbestandteile enthalten, müssen zudem kostenaufwendig gereinigt werden. Lebensmittel in einer rauchdurchlässige Hülle sind darüber hinaus nur für kurze Zeit lagerfähig. Bei längerer Lagerung trocknen sie aus. Oft werden sie auch von Mikroorganismen befallen. Solche Lebensmittelprodukte werden daher häufig mit einer wasserdampf- und/oder sauerstoffundurchlässigen Zweitverpackung versehen.  
20 Eine Zweitverpackung führt jedoch zu weiteren negativen Begleiterscheinungen. Bei Fleischwurst ist vielfach ein Auslaufen zu beobachten, bei Teewurst das Ansammeln von Fett unter der Zweitverpackung (das sogenannte „Ausfetten“). Es hat daher zahlreiche Ansätze gegeben, um dem Wursthersteller mit Hilfe von vorgeräucherten Nahrungsmittelhüllen ein separates Räuchern der Wurst zu  
25 ersparen und dabei gleichzeitig die Qualität des Nahrungsmittels zu optimieren.

Zu diesem Zweck wurden mit Flüssigrauch imprägnierte Nahrungsmittelhüllen entwickelt, die weitgehend undurchlässig sind für Wasserdampf, häufig auch für Luftsauerstoff. Eine solche rauchimprägnierte Kunststoff-Barrierenhülle ist in der  
30 DE 101 24 581 A1 offenbart. Auf die Innenseite wird eine Mischung von Flüssigrauch und Bräunungsmittel aufgetragen. Die Mischung soll mindestens 5 Tage lang auf die Innenseite einwirken und dabei vollständig von dem Darm

aufgenommen werden, bevor er zu Raupen gerafft wird. Besonders bevorzugt ist eine dreischichtige Hülle mit einer Außen- und Innenschicht aus Polyamid und einer mittleren Barrierschicht aus Polyethylen oder Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer. Die Hülle nimmt nur relativ wenig Flüssigrauch auf, kann daher auch nur  
5 wenig Rauchfarbe auf das Nahrungsmittel übertragen. Um die Farbe zu verstärken, wird daher noch das Bräunungsmittel hinzugefügt.

In der DE-A 198 46 305 ist eine Barrierehülle aus einem Kunststoffmaterial beschrieben, die auf der Innenseite eine Lage aus einem saugfähigen Material  
10 (Gewebe, Gewirke oder Gestricke) aufweist, das mit Farb- oder Aromastoffen getränkt ist. Beim Kochen oder Brühen werden die Farb- oder Aromastoffe auf das von der Hülle umschlossene Lebensmittel übertragen. Die Verbindung der Innenlage mit der benachbarten Lage der Hülle erfolgt allgemein durch einen Kleber. Die Barrierehülle selbst besteht beispielsweise aus Polyamid- und Poly-  
15 ethylenschichten. Schlauchförmige Hüllen werden allgemein aus entsprechenden Flachfolien durch Heißsiegeln oder Kleben hergestellt. Im Bereich der Siegelnaht wird der Farb- oder Aromastoff oftmals ungleichmäßig übertragen. Auch zeigen gesiegelte oder geklebte Hüllen häufig einen ungleichmäßigen Schrumpfung. Dann beobachtet man nach dem Brühen oder Kochen der Wurst in den Nahtbereichen  
20 ein unerwünschter Geleeabsatz zwischen Hülle und Wurstbrät.

Es bestand daher nach wie vor die Aufgabe, eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Barriereeigenschaften zur Verfügung zu stellen, die eine ausreichende Menge an Flüssigrauch aufnehmen kann, so daß auf zusätzliche  
25 Bräunungsmittel verzichtet werden kann. Weiterhin soll die Hülle einfach und schnell herstellbar sein, d.h. sie soll sich praktisch unmittelbar nach der Imprägnierung mit Flüssigrauch konfektionieren lassen (d.h. insbesondere zu Raupen rafften lassen).

30 Gelsöt wurde die Aufgabe mit einer ein- oder mehrschichtigen Kunststoff- Barrierehülle, bei der die innenliegende (mit dem Nahrungsmittel in Kontakt stehende) Schicht eine Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid ist. Die Oberflächenspannung dieser Schicht beträgt allgemein mehr als 28 dyn/cm<sup>2</sup>. Sie ist damit sehr gut benetzbar.

- Gegenstand der Erfindung ist damit eine mit Flüssigrauch imprägnierte, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf der Basis von Polyamid und/oder Copolyamid bzw. mit einer innenliegenden Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid, wobei die Hülle eine Wasserdampfdurchlässigkeit weniger als  $30 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  zeigt und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Innenseite der Hülle eine Oberflächenspannung von mehr als  $28 \text{ dyn/cm}^2$  aufweist und die Hülle innen mit Flüssigrauch imprägniert ist, jedoch nicht mit einem zusätzlichen Bräunungsmittel.
- 5
- 10 Die Wasserdampfdurchlässigkeit der flüssigrauchimprägnierten Hülle beträgt bevorzugt 3 bis  $25 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  (bestimmt gemäß DIN 53 122, bei einer einseitigen Beaufschlagung der Hülle mit Luft, die eine Temperatur von  $23^\circ \text{C}$  und eine relative Luftfeuchte von 85 % aufweist).
- 15 Die Oberflächenspannung beträgt bevorzugt etwa 35 bis  $45 \text{ dyn/cm}^2$ , besonders bevorzugt etwa  $40 \text{ dyn/cm}^2$ . Das bewirkt, daß der Flüssigrauch besonders gleichmäßig und homogen auf die Innenseite der Hülle aufgebracht werden kann. Um die richtige Oberflächenspannung einzustellen, wird die Innenseite der Hülle gegebenenfalls einer Corona-Behandlung unterzogen. Das erhöht die Ober-
- 20 flächenspannung und auch die Polarität der inneren Oberfläche der Hülle. Die Hülle bzw. die Polyamid-Innenschicht der Hülle hat einen Quellwert von mindestens 5 %, bevorzugt 8 bis 100 %, besonders bevorzugt etwa 10 bis 75 %, jeweils bei  $23^\circ \text{C}$ . Das Aufquellen bewirkt, daß eine auch für Brüh- oder Teewurst ausreichende Menge an Flüssigrauch von der Hülle aufgenommen und bei der
- 25 Weiterverarbeitung auf das Wurstbrät übertragen werden kann. Bei einer Temperatur von  $21^\circ \text{C}$  nimmt sie dementsprechend in der bevorzugten Ausführungsform etwa 8 bis 100 % Wasser auf, bezogen auf das Gewicht der Hülle bzw. der Innenschicht der Hülle. Das entspricht bei einem Quellwert von 25 % einer Auftragsmenge von etwa 20 bis  $30 \text{ g/m}^2$ . Wichtig ist zudem die Viskosität
- 30 des Flüssigrauchs. Sie wird allgemein so gewählt, daß der Flüssigrauch die Innenseite der Hülle gleichmäßig benetzt ohne dabei zusammenzulaufen oder Tropfen zu bilden. Die einschichtige Hülle bzw. die PA-Innenschicht der mehrschichtigen Hülle hat allgemein eine relativ große Dicke, damit sie eine ausreichende Menge an Flüssigrauch aufnehmen kann. Die Dicke liegt bei den

einschichtigen Hüllen bei etwa 20 bis 130 µm. Bei den mehrschichtigen Hüllen beträgt die Dicke der Innenschicht in der Regel etwa 15 bis 70 µm.

Ein zusätzliches Bräunungsmittel ist nicht erforderlich und dementsprechend auch nicht vorhanden. Der Flüssigrauch selbst ist bevorzugt ein natürlicher, d.h. ein saurer Flüssigrauch, weil dieser allgemein farbintensiver ist und ein natürlicheres Aroma aufweist. Verwendbar ist jedoch auch neutraler oder alkalischer Flüssigrauch. Die Viskosität wird erforderlichenfalls durch den Zusatz von Carboxymethylcellulose (CMC) oder ähnlichen Additiven passend eingestellt.

Das Polyamid oder Copolyamid (abgekürzt (Co)Polyamid) ist bevorzugt ein aliphatisches, insbesondere ein lineares aliphatisches (Co)Polyamid. Dazu zählen beispielsweise Polyamid 6, Polyamid 6.6, PA 6/6.6 (ein Polyblend oder ein statistisches Copolyamid aus PA 6 und PA 6.6), Polyamid 4.6 (Polytetramethylenadipamid), Polyamid 6.10, Polyamid 6.12 (ein Copolyamid aus PA 6 und PA 12). Es können auch Mischungen verschiedener aliphatischer (Co)Polyamide eingesetzt werden. Zu den Copolyamiden werden auch heterofunktionelle Polyamide, insbesondere Polyetheramide, Polyesteramide, Polyetheresteramide und Polyamidurethane gerechnet. Unter diesen Polymeren sind solche mit blockartiger Verteilung bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Poly(ether-block-amide).

Das Polyamid ist gegebenenfalls abgemischt mit mindestens einem teilaromatischen (Co)Polyamid, wie PA 6I/6T (einem Copolyamid auf Basis von Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure). Der Anteil des teilaromatischen Copolyamids beträgt zweckmäßig nicht mehr als 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der einschichtigen Hülle bzw. der innenliegenden Polyamidschicht der mehrschichtigen Hülle.

Die Hülle bzw. die innenliegende PA-Schicht der Hülle kann darüber hinaus weitere Bestandteile enthalten. Das sind insbesondere Farbstoffe oder Farbpigmente, Sauerstoff-Scavenger, UV-Absorber, organische oder anorganische Füllstoffe, thermoplastifizierte Stärke und/oder wasserlösliche Polymere, wie Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon.

Die weiteren Schichten in der mehrschichtigen Ausführungsform können aus weitgehend beliebigen Materialien bestehen. Bevorzugt handelt es sich um Schichten auf Basis von Polyolefin, insbesondere Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen, LLDPE (Linear Low Density Polyethylene), Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren oder Polyamid.

Zwischen den einzelnen Schichten können sich noch dünne (etwa 2 bis 6  $\mu\text{m}$ ) Haftsichten befinden. Gut geeignete Materialien für die Haftsicht sind insbesondere Pfropfpolymere, beispielsweise Polyolefine, die mit Maleinsäureanhydrid gepfropft sind, daneben auch Co- oder Terpolymere, die neben Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten noch Einheiten mit funktionelle Gruppen enthalten. Die Einheiten mit funktionellen Gruppen sind beispielsweise (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester oder Vinylacetat. Ein geeigneter Haftvermittler ist ferner gummimodifiziertes Polyethylen.

Die Anzahl der Schichten ist prinzipiell nicht begrenzt, aus praktischen Gründen sind jedoch Hüllen mit nicht mehr als 5 Schichten, einschließlich etwaiger Haftsichten, bevorzugt. Weiterhin ist ein symmetrischer Aufbau günstig, um die Anzahl der bei der Herstellung benötigten Extruder gering zu halten. Ein solcher vorteilhafter Aufbau ist beispielsweise Polyamid/LLDPE/Polyamid.

Die erfindungsgemäße Hülle in einer einschichtigen wie auch in der mehrschichtigen Ausführungsform ist allgemein biaxial verstreckt, in der Regel auch thermofixiert oder blasgeformt. Der Restschrumpf beträgt bei den orientierten Hüllen allgemein nicht mehr als 20 % in Längs- oder Querrichtung (bestimmt nach 20 min Lagerung in Wasser von 80 °C).

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Hülle können bekannte ein- oder mehrschichtige Kunststoffhüllen eingesetzt werden. Die Innenimprägnierung erfolgt dann beispielsweise durch eine Flüssigkeitsblase, die in einer kontinuierlich neu gebildeten Schlaufe der Hülle gehalten wird (bekannt als „slug coating“). Ein solches Verfahren ist im übrigen auch in der einleitend genannten DE 101 24 581 A1 beschrieben. Alternativ kann die Flüssigkeitsblase auch durch Abquetschen mit einem Quetschwalzenpaar in Position gehalten werden,

während sich die Hülle weiterbewegt. Die Flüssigrauchimprägnierung kann sogar direkt vor dem Aufwickeln erfolgen. Die Innenseiten der flachgelegten Hülle verkleben dabei überraschenderweise nicht. Die Hülle kann anschließend weiter konfektioniert werden, d.h. beispielsweise zu Raupen gerafft oder in kurze Abschnitte geteilt werden, die dann einseitig verschlossen werden. Der Flüssigrauch bildet überraschenderweise keine Tropfen auf der Innenseite. Allgemein nicht mehr Flüssigrauch aufgebracht als die Hülle aufnehmen kann. Die mit der erfindungsgemäßen Hülle hergestellten Nahrungsmittel zeigen zudem eine praktisch homogene Oberflächenfärbung, d.h. der Flüssigrauch ist gleichmäßig übertragen worden. Eine Einwirkzeit des Flüssigrauchs von mindestens 5 Tagen, wie in der DE-A als wesentlich beschrieben, ist nicht erforderlich. Auch diese Beobachtung war für den Fachmann unerwartet.

Die erfindungsgemäße Hülle wird auf ihrer Außenseite gegebenenfalls mit einer Wasser-in-Öl-Emulsion behandelt, die Fungizide und/oder Konservierungsmittel enthält. Das sind beispielsweise *para*-Hydroxy-benzoesäureester, Kaliumsorbat, Kaliumpropionat oder Propylenglykol. Die Ölkomponente ist beispielsweise ein Paraffinöl.

Verwendung findet die erfindungsgemäße Hülle insbesondere als künstliche Wursthülle, speziell für Brühwurst (beispielsweise Fleischwurst) oder Rohwurst (beispielsweise Teewurst).

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Illustration der Erfindung. Prozente sind darin Gewichtsprozente, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich. „Gt“ steht für Gewichtsteil(e).

#### Beispiel 1: (Polyamid-Monohülle)

Eine nahtlose, blasgeformte Hülle auf Basis von Polyamid 6.6 mit einem Kaliber von 40 mm und einer Wandstärke von 50 µm wurde innen mit Hilfe einer Flüssigkeitsblase mit einem natürlichen Flüssigrauch beaufschlagt, der eine Viskosität von 18 s (gemessen mit dem Ford-4-Becher) aufwies. Die Abquetschung der Flüssigkeitsblase war so eingestellt, daß die innere Oberfläche der Hülle mit 23 g Flüssigrauch pro Quadratmeter benetzt wurde. Unmittelbar

anschließend wurde die Hülle wieder aufgewickelt. Sie wurde sodann gerafft und mit Teewurstbrät gefüllt. Teewurst ist eine streichfähige Rohwurst. Sie wurde dementsprechend 3Tage lang bei 22 °C und 65 % relativer Luftfeuchte gereift. Der Gewichtsverlust nach der Reifzeit betrug nicht mehr als 4 bis 6 %. Nach dem Abschälen der Hülle zeigte sich, daß die Oberfläche des Teewurstbräts gleichmäßig und intensiv eingefärbt war und den gewünschten kräftigen Räuchergeschmack und das entsprechende Aroma aufwies.

Beispiel 2: (dreischichtige Hülle)

Eine nahtlose, biaxial verstreckte und thermofixierte 3-schichtige Hülle mit einem von Kaliber 45 mm, die eine 22 bis 27 µm dicke Schicht aus aliphatischem Polyamid (PA 6) außen, eine etwa 5 bis 10 µm dicke zentrale Schicht aus einem Gemisch von einem Polyolefin (LLDPE) und einem Haftvermittler (mit Maleinsäureanhydrid gepropftes PE) und eine 22 bis 27 µm dicke Schicht aus einem Gemisch von aliphatischem Polyamid (PA 6) und teilaroamatischem Polyamid (PA 6I/6T; Mischungsverhältnis 70 : 30 Gt) innen aufwies, wurde innen mit Hilfe einer Flüssigkeitsblase beaufschlagt mit einem natürlichen Flüssigrauch, der eine Viskosität von 15 s (gemessen mit dem Ford-4-Becher) aufwies. Die Abquetschung der Flüssigkeitsblase war so eingestellt, daß die innere Oberfläche der Hülle mit 23 g Flüssigrauch pro Quadratmeter benetzt wurde. Unmittelbar anschließend wurde die Hülle wieder aufgewickelt. Sie wurde sodann gerafft und mit Fleischwurstbrät gefüllt. Die Fleischwurst wurde 80 min lang bei 78 °C und 100 % relativer Luftfeuchte gebrüht und anschließend 10 min bei 10 °C und ebenfalls 100 % relativer Luftfeuchte gekühlt. Die Wurst wurde dann 5 Tage lang gelagert. Der Gewichtsverlust nach dieser Lagerzeit betrug nicht mehr als 0,5 %. Nach dem Abschälen der Hülle zeigte sich, daß die Oberfläche des Wurstbräts gleichmäßig und intensiv eingefärbt war und den gewünschten typischen Räuchergeschmack und das Räucheraroma aufwies.

Patentansprüche

1. Mit Flüssigrauch imprägnierte, schlauchförmige, ein- oder mehrschichtige Nahrungsmittelhülle auf der Basis von Polyamid und/oder Copolyamid oder mit einer innenliegenden Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid, wobei die Hülle eine Wasserdampfdurchlässigkeit von weniger als  $30 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  zeigt, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenseite der Hülle eine Oberflächenspannung von mehr als  $28 \text{ dyn/cm}^2$  aufweist und die Hülle innen mit Flüssigrauch imprägniert ist, jedoch nicht mit einem zusätzlichen Bräunungsmittel.  
5
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenspannung der Innenseite 35 bis  $45 \text{ dyn/cm}^2$ , bevorzugt etwa  $40 \text{ dyn/cm}^2$ , beträgt.  
10
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle bzw. die Polyamid-Innenschicht der Hülle einen Quellwert von mindestens 5 %, bevorzugt 8 bis 100 %, besonders bevorzugt 10 bis 75 %, jeweils bei  $23^\circ \text{C}$ , aufweist.  
15
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wasserdampfdurchlässigkeit 3 bis  $25 \text{ g/m}^2 \text{ d}$  beträgt.  
20
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie nahtlos ist.  
25
6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie biaxial verstreckt und thermofixiert oder blasgeformt ist.  
30
7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie biaxial verstreckt ist und einen Restschumpf von weniger als 20 % in Längs- und Querrichtung aufweist.



8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf der Innenseite coronabehandelt ist.
- 5 9. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der einschichtigen Hülle 20 bis 130 µm beträgt.
- 10 10. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polyamid-Innenschicht der mehrschichtigen Hülle 15 bis 70 µm beträgt.
- 15 11. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 als künstliche Wursthülle, insbesondere für Brüh-, Koch- oder Rohwurst.